

Измерения электропроводности проводились методом импедансной спектроскопии. На полученных спектрах не отражались релаксационные процессы, соответствующие границам и объему зерна электролита, поэтому приведенные значения мы относим к общей проводимости. Уровень электропроводности моно- и поликристаллов каждого состава одинаков и температурные зависимости повторяют друг друга и имеют почти линейный вид (рис.1). Для монокристалла YSH10 при низких температурах наблюдается некоторое отклонение от линейности, которое мы связываем с активирующими электродами пленками оксида празеодима. Данное явление интересно и требует дополнительного изучения, так как при высоких температурах активацию электродов часто используют для снижения эффектов поляризации. Обнаружив такое влияние, другие образцы не активировали.

Значения эффективной энергии активации на линейных участках электропроводности увеличиваются с ростом доли стабилизирующей добавки.

ПРОТОН-ПРОВОДЯЩАЯ КЕРАМИКА $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$ КАК ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ДАТЧИКА ВЛАЖНОСТИ

Спесивцева И.В., Белова К.Г., Кочетова Н.А., Анимича И.Е.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Всестороннее изучение и совершенствование твердых электролитов с высокотемпературной протонной проводимостью на сегодняшний день является одной из самых актуальных задач химии твердого тела, поскольку данные материалы могут применяться в качестве основных компонентов топливных элементов, электрохимических насосов, газовых сенсоров и других электрохимических устройств.

Сложный оксид $Ba_2In_2O_5$, имеющий структуру браунмиллерита (производная от структуры перовскита), характеризуется большим числом вакансий кислорода $Ba_2In_2O_5[V_o^s]_1$, за счет которых во влажной атмосфере происходит внедрение молекул воды и появление протонных дефектов. Исследованы его термические и электрические свойства, а так же свойства твердых растворов на его основе. Доказано, что в In-подрешетку могут быть введены как изовалентные, так и гетеровалентные заместители, что в некоторых случаях значительно улучшает его транспортные свойства. Однако влияния замещения на

проводимость во влажной атмосфере, то есть на величину протонной составляющей проводимости изучено не достаточно.

В настоящей работе твердофазным методом были синтезированы твердые растворы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, где часть позиций In^{3+} замещена на ионы W^{6+} , состава $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.67$). Установлено, что все составы однофазны и имеют перовскитоподобную структуру, симметрия которой повышается с увеличением параметра x от орторомбической ($x=0.1$) к тетрагональной ($x=0.2$) и кубической ($x \geq 0.33$).

Данные термогравиметрии и масс-спектрометрии показали, что все образцы способны к высокотемпературному взаимодействию с парами воды по диссоциативному механизму. Вода обратимо внедряется в структуру в температурном интервале $450\text{--}350^\circ\text{C}$, степень гидратации соответствует теоретическому пределу и закономерно уменьшается при увеличении содержания допанта. По результатам ИК-спектрометрии вода присутствует в структуре твердых растворов в форме кристаллографически неэквивалентных OH^- -групп.

Были проведены исследования проводимости при варьировании температуры ($T=300\text{--}1000^\circ\text{C}$), парциального давления кислорода ($p\text{O}_2=0.2 - 10^{-18}$ атм.) и паров воды ($p\text{H}_2\text{O}=3 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-2}$ атм.) в атмосфере. Установлено, в ряду твердых растворов с увеличением параметра x проводимость значительно возрастает для $x=0.1\text{--}0.2$. При температурах ниже 600°C во влажной атмосфере величина общей электропроводности образцов растет, что обусловлено появлением протонной составляющей проводимости и соотносится с данными термогравиметрии. Анализ зависимостей проводимости от парциального давления кислорода в газовой фазе показал, что данные составы являются смешанными ионно-электронными проводниками с преобладающим вкладом ионного переноса в сухой атмосфере и протонными – в атмосфере с высоким содержанием паров воды.

Полученные результаты позволили предположить возможность использования данных твердых растворов в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора резистивного типа. Тестирование керамики на основе $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ показали перспективность их дальнейшей разработки для практического применения.

НИР выполнена при поддержке РФФИ и Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.